

經濟部暨所屬機關因公出國人員報告書
(出國類別：開會)

參加第 13 屆歐洲煉油技術研討會(ERTC) 年會報告書

出國人： 服務機關：台灣中油公司煉研所
職務：化學工程師
姓名：蔡銘璋
出國地點：維也納
出國期間：97 年 11 月 15 日至 11 月 21 日
報告日期：98 年 02 月 20 日

目 次

	頁 次
壹、 摘要-----	2
貳、 目的-----	3
參、 出國行程-----	4
肆、 會議內容-----	4~20
伍、 結論與建議-----	21~23
陸、 參考文獻-----	24~25

壹、摘要

煉油業者面對的難題是：1. 原油品質趨向重質與高硫；2. 汽、柴、燃等成品油規範越來越嚴格；3. 氫氣耗用量增加；4. 溫室氣體(GHG)排放量管控。

第 13 屆歐洲煉油技術研討會(ERTC)年會在奧地利維也納舉行，議題是油品市場展望、最新發展的中質油加氫處理技術、提昇柴油產量、因應油品新規範之煉製結構改善及其他相關課題等。Axens 公司也於年會前舉行 Getting the most out of crude 研討會，介紹 Axens 最新發展的相關技術。

會議中多次提及高酸原油等機會油(opportunity crude)，雖然多為低硫原油，但屬於難加工的油種，國際原油市場交易價格普遍較低。本公司應探討高酸原油對生產操作及設備腐蝕等方面可能造成的影響，並進而研擬因應對策以降低提煉高酸原油對製程及設備所帶來的衝擊。本公司可仿效國外經驗，強化應用線性規劃(LP)軟體在更新煉油廠與石化廠煉製結構、氫氣平衡及規劃國光石化生產流程等。此外，本公司未來應可考慮規劃加氫裂解製程。

此行除和與會人員討論及吸收相關製程新技術外，並帶回兩研討會之相關資料，其結果值得總公司、煉製事業部及煉製研究所深入研究。

貳、目的

第13屆歐洲煉油技術研討會(ERTC)年會於97年11月17~19日在奧地利維也納舉行，與會人員約600人，會中歐美知名技術提供公司共發表30篇論文，內容涵蓋油品市場展望、最新發展的中質油加氫處理技術、提昇柴油產量、因應油品新規範之煉製結構改善及其他相關議題等。Axens公司也於年會前舉行Getting the most out of crude研討會，會中發表9篇論文，介紹Axens最新發展的相關技術。此行主要是討論與吸收相關製程新技術。

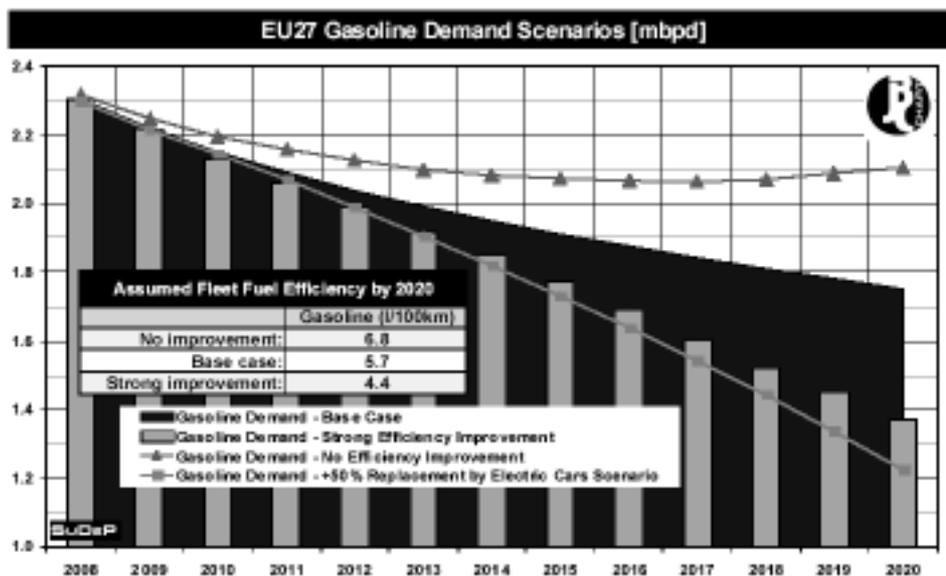
參、出國行程

- 97.11.15 嘉義→桃園國際機場→維也納
- 97.11.16~97.11.19 維也納
- 97.11.20~97.11.21 維也納→桃園國際機場→嘉義

肆、會議內容

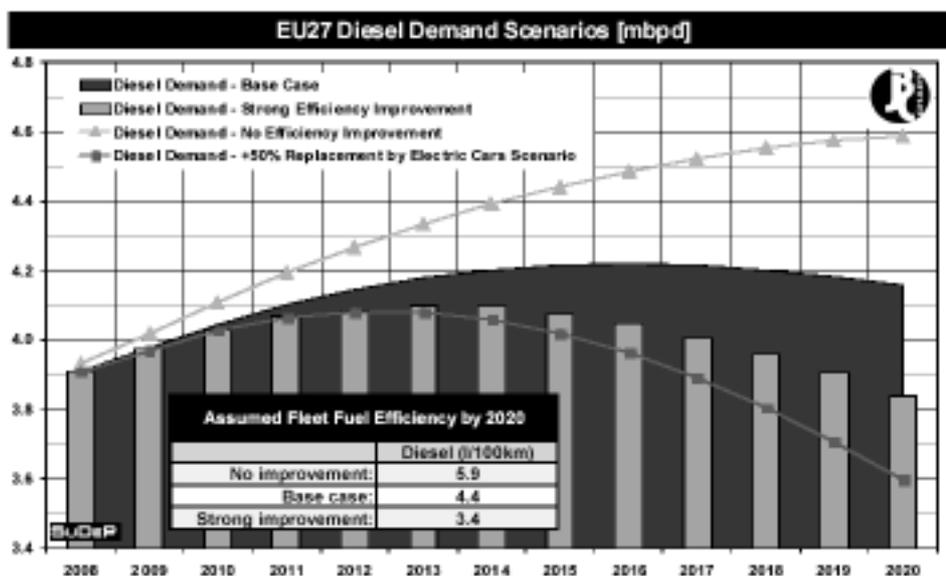
一、歐洲汽柴油市場展望

2008 年歐盟 27 國(EU27)汽油需求量約 2.3 百萬桶，若以車輛油耗 5.7 公升/公里計算，推估 2020 年汽油需求量約下滑至 1.8 百萬桶，如下圖所示。



下圖推估歐盟 27 國柴油需求量，2008 年約 3.9 百萬桶，若以車輛油耗 4.4 公升/公里計算，預估 2020 年柴油需求量約成長至 4.2 百萬

桶。

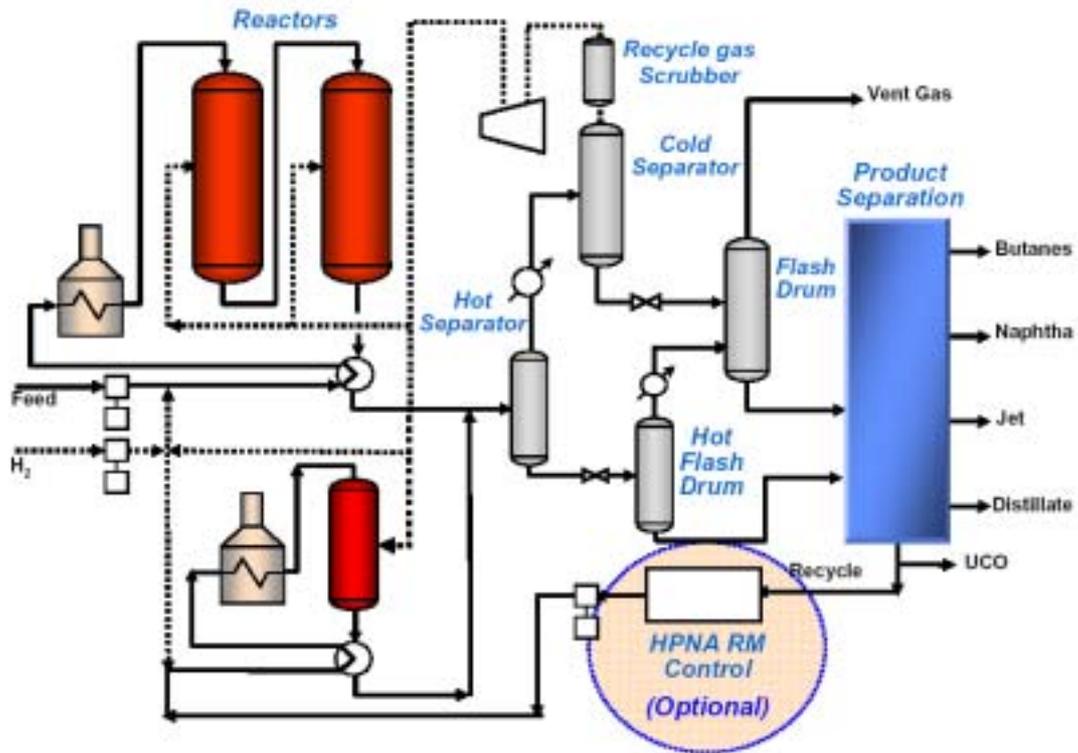


目前歐洲地區汽柴油產銷明顯不平衡，汽油產量的 30%必須出口，而柴油則有 13%來自進口。由於柴油市場潛力大，如何從原油中提昇柴油產量就顯得很重要。

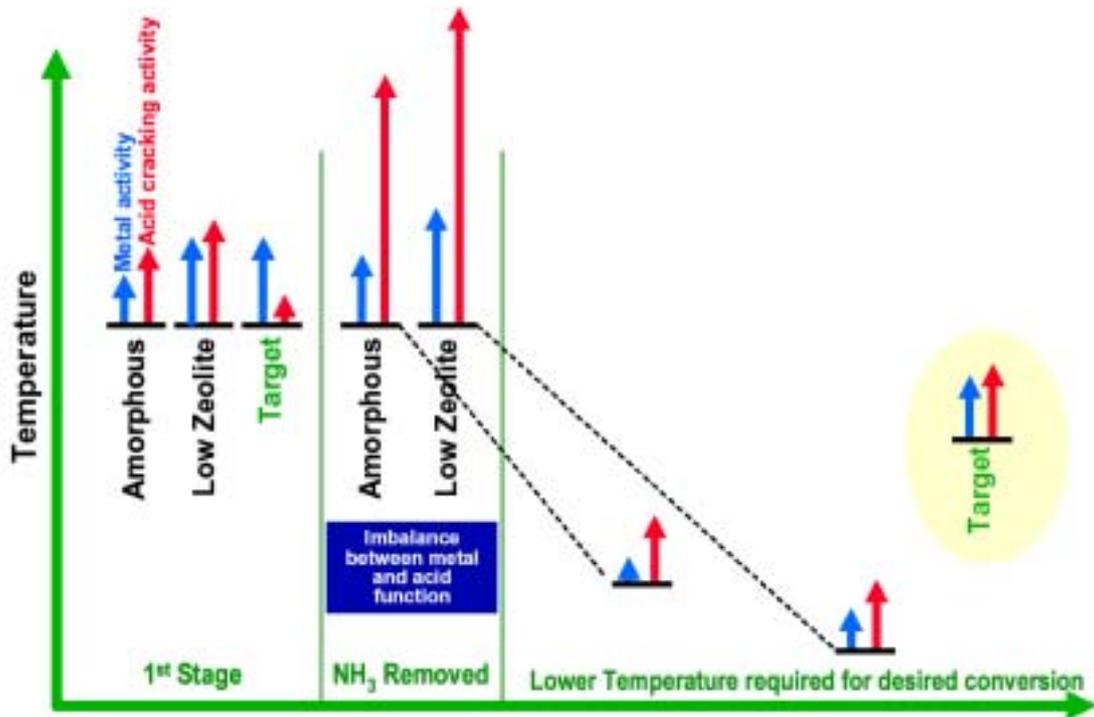
二、提升兩段式加氫裂解反應性能，增產高品質柴油

下圖為典型兩段式加氫裂解流程，第一段反應器裝填兩種不同型式觸媒以對進料進行加氫處理及加氫裂解，產品進分餾區分離後，未轉化的油料則回流送第二段反應器進一步加氫裂解，整體轉化率可達 100%。

Two-Stage Unicracking Flow Scheme

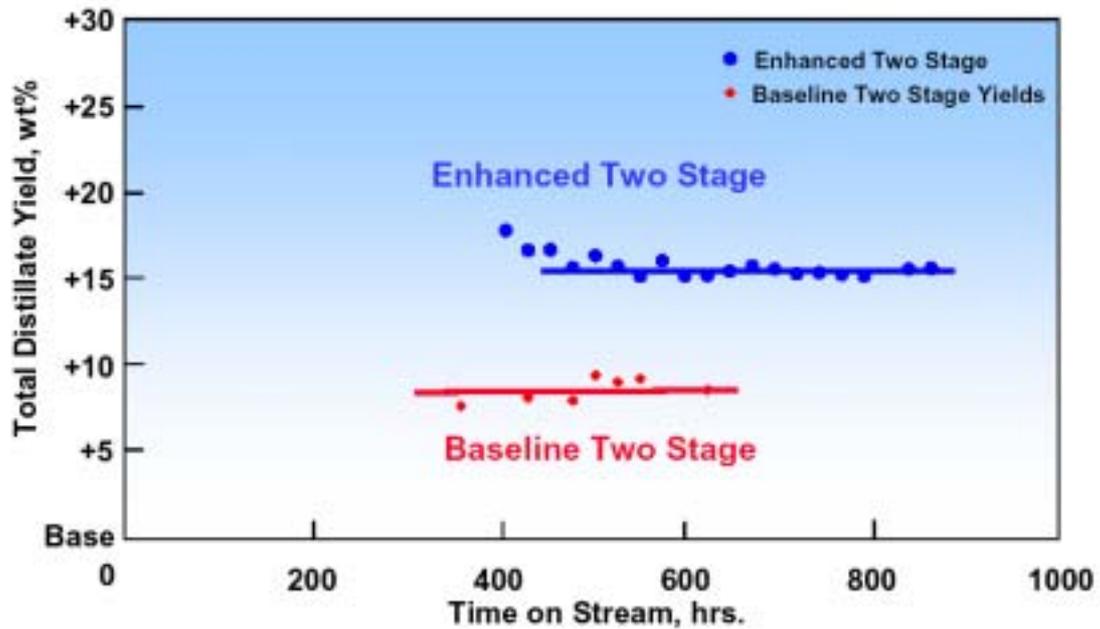


一般的加氫裂解觸媒都具有雙功能，酸功能進行裂解反應，金屬功能則進行氫化反應。下圖說明設計有效的加氫裂解觸媒所需的酸與金屬功能平衡關係，其中箭頭高度表示個別功能的強度。觸媒的雙功能若能適當取得平衡將可獲得最理想的產率分布，然而若將設計使用於第一段酸性反應環境的觸媒用於已脫除氮與硫化氫後的第二段反應，則酸功能會顯著提升，而金屬功能相對變化不大，這使得觸媒的功能間失去平衡。理想的第二段反應觸媒應具有相對較弱的酸性及較強的金屬功能。因此，提升兩段式加氫裂解性能乃藉由優化第一、二段反應轉化率及應用最新設計的第二段觸媒來達成。



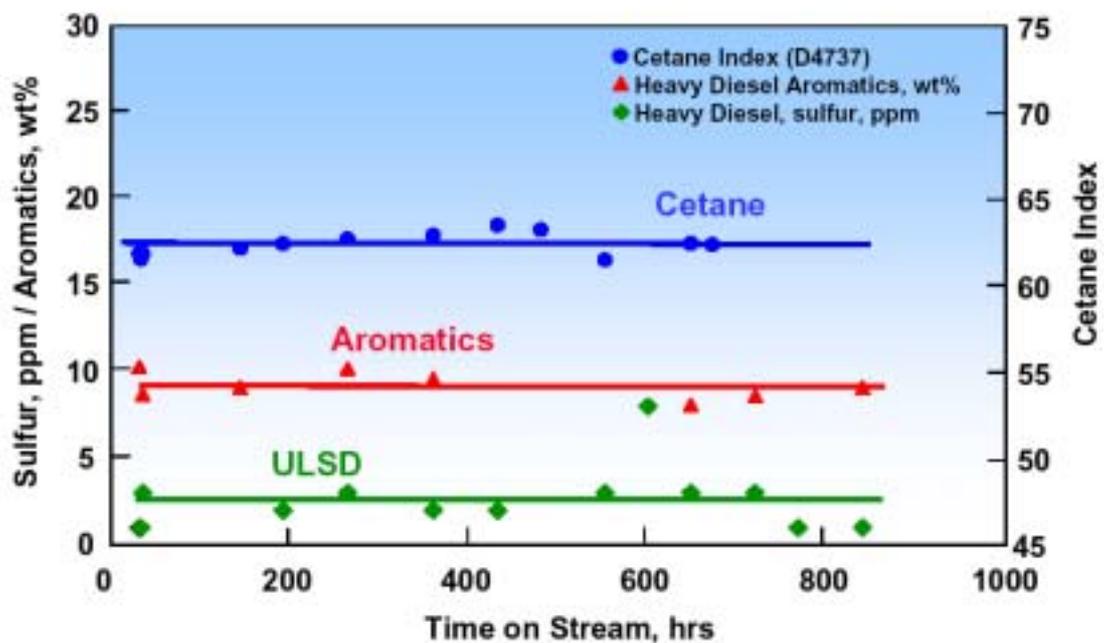
為比較改良前後兩段式加氫裂解反應的差異，試驗工場以 VGO 為進料，操作在 150 kg/cm^2 壓力及 98~99% 轉化率。VGO 物性為比重 0.92、硫含量 2.33 wt%、氮含量 1,121 ppm、殘碳量(CCR) 0.55 wt% 及 ASTM 蒸餾終點溫度 $596 \text{ }^\circ\text{C}$ 。試驗結果顯示改良後比改良前增加蒸餾油 (distillate) 的產率 5~7 wt%，如下圖。

Enhanced Two-Stage Yield Improvement



此外，下圖也顯示改良後所取得的柴油品質極佳：超低硫、低芳香煙與高十六烷值。煤油產品也展現優異的品質：發煙點(smoke point) 34 mm (國內 JET A-1 規範 ≥ 25 mm)。

High Quality of Diesel Produced from Enhanced Two-Stage Design

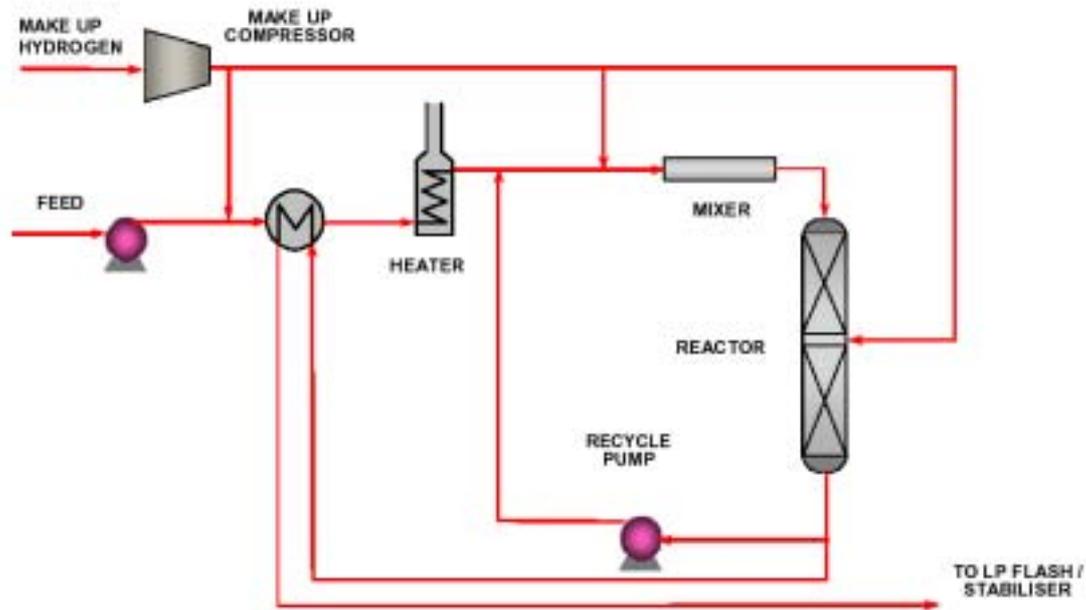


三、柴油加氫處理技術

柴油加氫處理通常以氣(氫氣)液(柴油)兩相流經涓流床反應器(trickle bed reactor)，反應器中分散盤的設計主要有兩個目的：一則使得兩相流體能均勻流過觸媒床；二則在流過觸媒床之前，促使兩相流體充分混和，確保柴油中之氫氣濃度達到飽和。但此反應器設計存在某些缺點：

1. 由於柴油加氫反應所需之氫氣比柴油中的氫氣溶解度大，當溶在柴油中的氫氣與反應物在觸媒表面作用後，液相中的氫氣濃度即快速下降，為了持續反應進行，必須由氣相補充氫氣。此時氫氣從氣相擴散到液相的質傳將影響反應速率。
2. 為了克服氫氣的質傳限制，常以過量的氫氣來增加系統中的氫氣分壓。由於加氫反應高度放熱(尤其是處理 LCO 或石油焦製氣油等裂解油料)，油料流經反應器所能吸收的熱量有限，觸媒床間需額外引入冷卻氫氣以控制反應器出口溫度。
3. 任何輕微的差壓變化都會造成氣液兩相流體流經固相觸媒分布不均，這使得觸媒活性無法充分利用，而氫氣不足的區域則產生熱斑(hot spots)或積碳。

Simplified IsoTherming® High Pressure Circuit



Dupont 公司於 2007 年取得 Process Dynamics Inc. 所發展的

IsoTherming 技術，流程如上圖所示。此技術的特點有二：

1. 藉由特別設計的混和器(mixer)將參與反應所需的氫氣在進入觸媒床前預先溶入液相，使得兩相流體變成單相流體。
2. 加氫處理過的反應器出口產品藉由循環泵浦部分回流，控制適當的回流量以使溶於混和(新鮮+回流)進料中的氫氣遠大於反應所需。

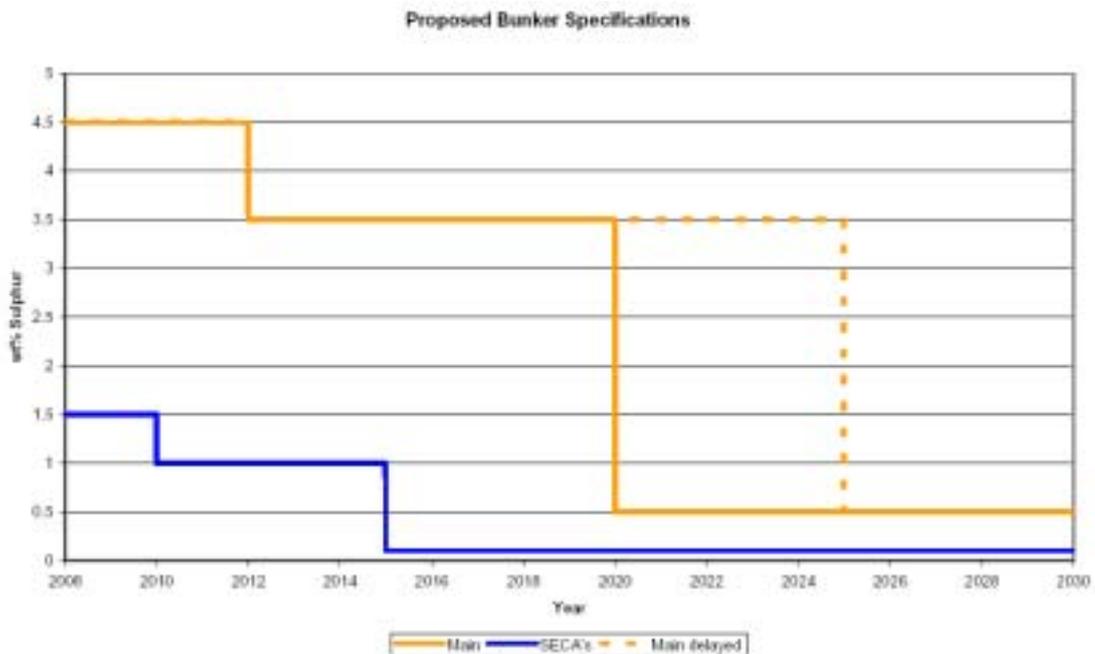
當反應所需的氫氣都已在液相，總反應即僅被固有的反應速率所控制。由於反應器進料所能吸收的熱量比傳統設計大很多，所以反應器進出口溫差會比傳統設計小很多，因此觸媒床間不需額外冷卻降溫設計。IsoTherming 技術的商業化應用實例如下表所列：

List of IsoTherming[®] licenses.

East Coast US	305 m3/hr	ULSD Revamp	Under Construction
El Dorado, KS	364 m3/hr	Mild Hydrocracker New	Under Construction
Artesia, NM	200 m3/hr	Mild Hydrocracker New	Under Construction
Salt Lake City, UT	100 m3/hr	Mild Hydrocracker New	Start-Up 4Q 2008.
Yorktown, VA	80 m3/hr	ULSD New	April 2006
Ciniza, NM	33 m3/hr	ULS Kerosene New	April 2006
Ciniza, NM	33 m3/hr	ULSD Revamp	March 2006
Gallup, NM	25 m3/hr	ULSD Revamp	April 2003

四、因應油品新規範之煉製結構改善

2008 年初國際海運組織(IMO)宣布降低船用燃油(bunker)硫含量的預定時程，如下圖所示：



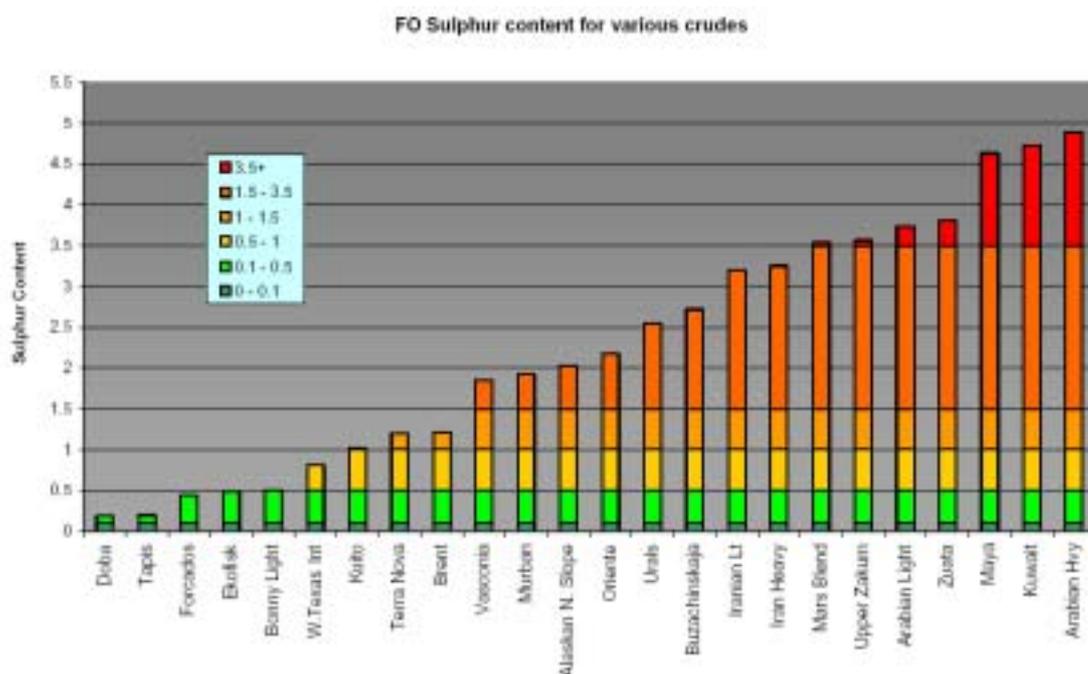
一般地區船用燃油的硫含量由現有的 4.5 wt% 降至 2012 年的 3.5 wt%，再降至 2020 年或 2025 年的 0.5 wt%；硫氧化物排放管制區(SECA)

如波羅的海、北海及英吉利海峽等區域則由現有的 1.5 wt% 降至 2010 年的 1.0 wt%，再降至 2015 年的 0.1 wt%。換言之，煉油廠為了生產符合新規範的船用燃油，必須大幅度自現有船用燃油中除去 90%(4.5 wt% 至 0.5 wt%) 及 95% 的硫(1.5 wt% 至 0.1 wt%)，這對煉油廠而言是非常大的挑戰。

在全球船用燃油市場方面，Wood Mackenzie 預估 2020 年前市場變化不大，主要集中在亞太地區(38%)與大歐洲地區(33%)，2008 年全球船用燃油市場約 1 億 6 千萬噸。為了生產符合新規範的船用燃油，煉油廠可以擬定置換原油或增加脫硫設備等方案，說明如下：

(一)、置換原油

下圖展示燃油的硫含量與原油種類有很密切的關係，其中燃油配方為 85% 真空殘渣油(VR) 摻配 15% 直餾煤油。



當硫含量規範從 4.5 wt% 降至 3.5 wt%，即使硫含量最高的 Arabian Heavy 都可輕易藉由與低硫原油摻煉而達成，國際海運組織統計 2004~2006 年間船用燃油的平均硫含量僅為 2.7 wt%。當硫含量規範進一步降至 0.5 wt%，只有少數原油可未經殘渣油脫硫而生產合格燃油。當 SECA 地區燃油硫含量規範降至 0.1 wt%，對多數原油而言即使增設重油脫硫設備仍無法達成。

(二)、增加脫硫設備

1. 摻配料(blendstock)脫硫：提煉 Urals 原油所產燃油的硫含量為 2.55 wt%(以 85% VR+15%煤油為例)，若將煤油脫硫至 10 ppm，則燃油的硫含量僅微幅下降至 2.52 wt%。這意味著摻配料脫硫只適用於燃油品質在合格邊緣。

2. 預先脫硫，改善油品品質：煤裂(FCC)工場所產 LCO 及 CFB 為常見的燃油摻配料，若增設一 VGO 加氫處理工場，預先脫除 FCC 進料硫份，則可降低燃油的硫含量。

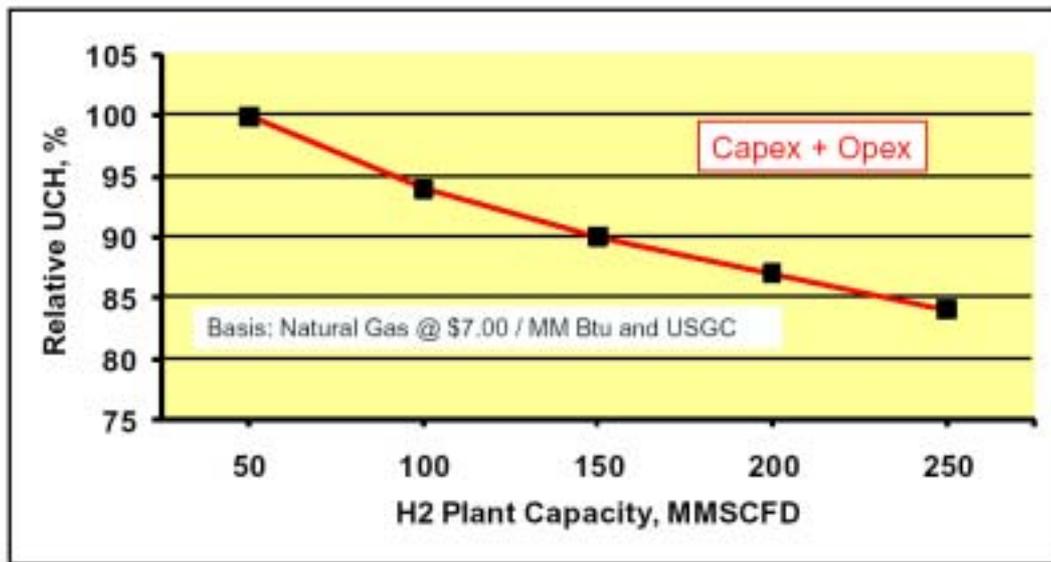
3. 改善殘渣油品質：增設殘渣油加氫脫硫或加氫裂解工場。

4. 原油脫硫：某些公司宣稱擁有處理高硫原油成低硫原油技術，但仍未被證實。目前仍在研究階段。

5. 不生產或不銷售燃油：轉化燃油成汽柴油或用以發電、產製蒸汽及氫氣等。

無論使用上述何種方案，煉油廠都必須提供額外氫氣來源以滿足氫氣平衡。下圖說明氫氣單位生產成本(包含投資成本與操作費用)隨氫氣工場產能增加而下降，但仍必須規劃最適化氫氣產能。

Economy of Scale : Unit Cost of Hydrogen (UCH)



(三)、個案研究

1. 基本案例：

煉製流程如下圖所示，分別提煉挪威 Ekofisk (API: 39.3, S: 0.19 wt%)、俄羅斯 Urals (API: 31.3, S: 1.39 wt%)及沙烏地阿拉伯 Arabian Heavy (API: 27.3, S: 2.89 wt%)等輕、中及重質原油，CDU 工場煉量 200,000 桶/天。其中減黏裂化工場(Visbreaker)的目的為降低燃油黏度並提升蒸餾油產率。

2. 增設 VGO 加氫處理工場：

增設一 VGO 加氫處理工場於 FCC 工場前，另增加一硫含量 1.5 wt% 燃油規範，模擬結果如下表所列。對 Ekofisk 原油而言，不需改善煉製結構，即可生產符合 1.5 wt% 規範燃油，故不需增設 VGO 加氫處理設備。提煉 Urals 原油的最適化產品分布僅生產少量 1.5 wt% 燃油，若限定 3.5 wt% 燃油產量為 0，則 1.5 wt% 燃油池中的蒸餾油摻配料約佔 62%。至於提煉 Arabian Heavy 原油並無法產出 1.5 wt% 燃油，即使是 3.5 wt% 燃油都含有 46% 蒸餾油。本案例結果顯示脫除 FCC 進料硫份對改善燃油硫含量品質的影響有限。

Results with VGO HDT added to configuration

Crude	Ekofisk	Urals	Arab Heavy
Product Slate	BPSD	BPSD	BPSD
LPG	N/A	14,085	14,105
Propylene	N/A	4,848	4,028
Gasoline	N/A	77,757	69,238
Jet	N/A	0	0
Diesel	N/A	64,165	21,323
Fuel Oil 1.5wt%	N/A	773	0
Fuel Oil 3.5wt%	N/A	37,781	90,036
Sulphur TPD	N/A	262	342
CO ₂ Emissions	N/A	5,132	4,791
Sulphur wt% of fuel oil	N/A	2.52%	3.5wt%/4wt%
Hydrogen Plant TPD	N/A	93	64

3. 增設 VR 加氫裂解與 VGO 加氫處理工場：

依前例分析，想要大幅降低燃油硫含量必須脫除 VR 的硫份，本案例除前例 VGO 加氫處理工場外，又增設 VR 加氫裂解工場，並增加一硫含量 0.5 wt% 燃油規範，模擬結果如下表所列。結果顯示蒸餾油產量增

加，燃料油產量減少，生產 0.5 wt%燃油雖然可行，但必須摻配可觀的蒸餾油。

Results with Vacuum Residue Hydrocracking added to the Configuration

Crude	Ekofisk	Urals	Arab Heavy
Product Slate	BPSD	BPSD	BPSD
LPG	14,059	10,916	5,515
Propylene	4,804	5,860	5,559
Gasoline	91,645	90,293	84,430
Jet	10,583	10,308	14,364
Diesel	46,484	55,190	0
Fuel Oil 0.5wt%	34,251 56% HDT distillates	10,778 75% HDT distillates	75,392 86% distillates
Fuel Oil 1.5wt%			
Fuel Oil 3.5wt%		18,801	13,849 48% distillates
Sulphur TPD	89	274	637
CO ₂ Emissions	4,088	5,245	5,999
Sulphur wt% of refinery fuel oil	1.48wt% 37% distillates	1.98wt%	1.5wt% 37% distillates
Hydrogen Plant TPD	0	314	676

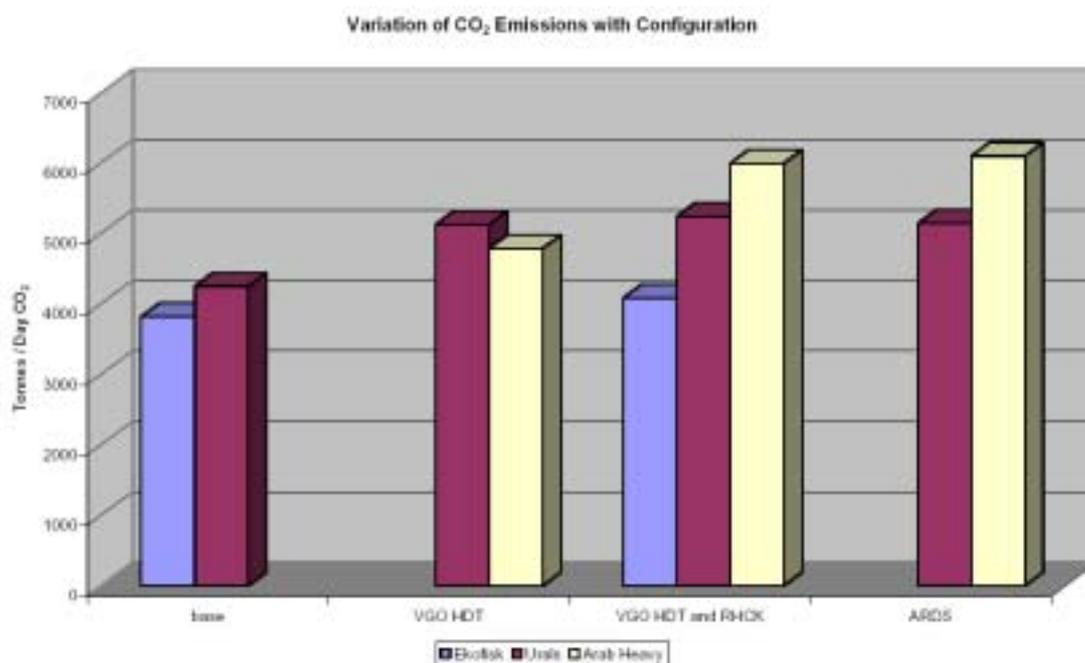
4. 增設常壓殘渣油加氫脫硫(ARDS)工場：

本案例結果顯示增設 ARDS 工場可以大幅減少低硫燃油中的蒸餾油摻配量，如下表所示。

Results with ARDS added to the configuration

Crude	Urals	Arab Heavy
Product Slate		
LPG	7,813	2,153
Propylene	4,977	4,074
Gasoline	81,380	72,801
Jet	1,296	0
Diesel	70,466	60,324
Fuel Oil 0.5wt%	30,886	57,445
Fuel Oil 1.5wt%	0	0
Fuel Oil 3.5wt%	3,550	0
Sulphur TPD	421	696
CO ₂ Emissions	5,146	6,102
Hydrogen Plant TPD	328	739

2007年3月歐盟理事會所協議的溫室氣體減量目標乃以1990年之排放量為基準，期望能在2020年之前降低至少20%。一旦其他工業國家承諾在京都議定書於2012年屆滿時，仍願意貢獻心力於全球性的後京都協議制定，溫室氣體減量目標將提升至30%。由前面研究的幾個不同煉製結構的CO₂排放量比較(如下圖)，可清楚看見隨著燃油中的硫含量降低，CO₂排放量也隨之增加，無形中增加煉油廠的碳交易成本。



五、其他

幾乎所有的碳氫化合物都有汞存在，例如天然氣含有元素汞，而原油則含有離子汞及有機金屬汞。各地煉油廠所量測的汞含量分布如下表，結果顯示差異極大。汞的沸點雖然高達 356.7 °C，但卻是高揮發性物質。為什麼要除汞？主要有幾點考量：

1. 避免對鋁合金、銅合金及其他特定不鏽鋼設備造成腐蝕。
2. 避免毒化貴重金屬觸媒。
3. 提升產品價值。例如汞含量高的石油腦每噸售價低於一般規範
石油腦 5~10 美元。
4. 基於人體健康與環境安全。

Measured Mercury Distribution In World-Scale Refineries

Refinery	Crude Source	Crude mercury level (ppb w/w – typical)	Naphtha mercury level (ppb w/w – typical)	LPG mercury level (ppb w/w – typical)
1	A		100-200	>10
2	B		50-100	750
3	C		5-10	
4	D		1	
5	E	1000	<50	
	F		10	
	G	1200	30	
	H		50	

Refinery	Crude Source	Crude mercury level (ppb w/w – typical)	Naphtha mercury level (ppb w/w – typical)	LPG mercury level (ppb w/w – typical)
6	I	>5000	<1000	
	J	600		
	K	100-200		
	L	>500		
7	M		100	
8	N		1000	500-1000
9	O		150	

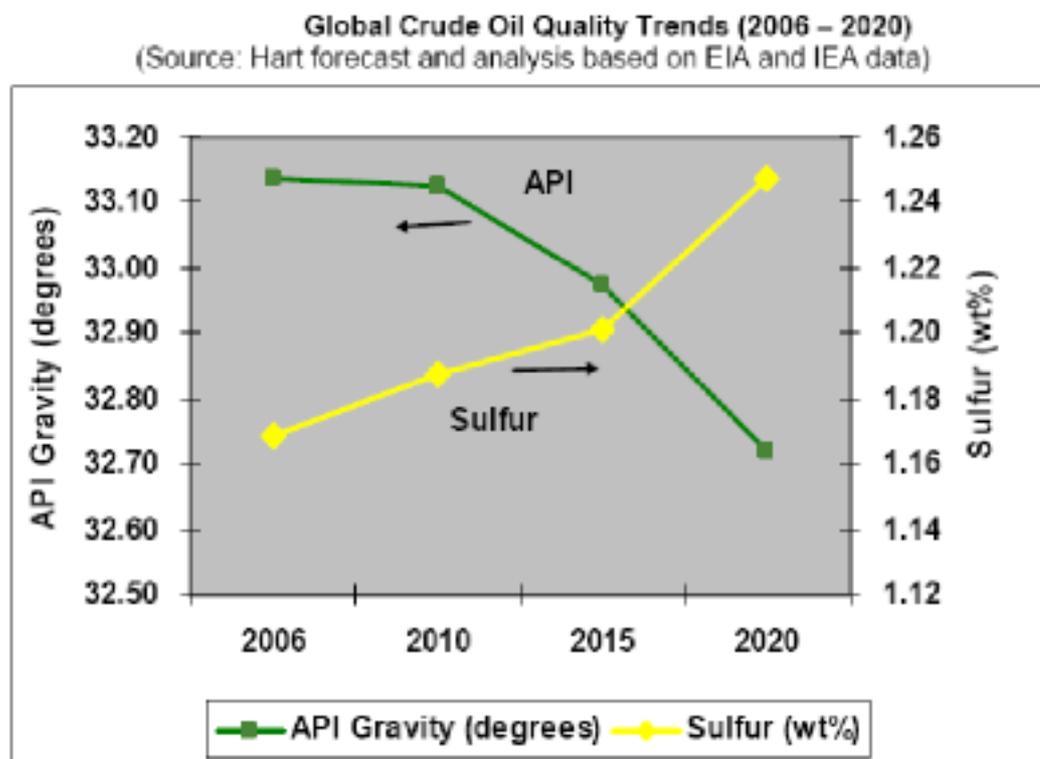
下表列出一些 Johnson Matthey 除汞製程的應用案例：

Typical Examples of Mercury Removal Units on Liquid Hydrocarbons

Location	Hydrocarbon	Rate (Tes/h)	Start Up	Mercury Content (ppbw)
UK	LPG	75	1997	60
M. East	Condensate	2 x 164	1999	10
Far East	LPG	182	2000	292
Far East	Naphtha	14	2002	20
Far East	Naphtha	0.22	2002	385
UK	Naphtha	130	2003	100
UK	Naphtha	120	2004	150
Netherlands	Condensate	80	2004	300
UK	Naphtha	156	2005	60

伍、結論與建議

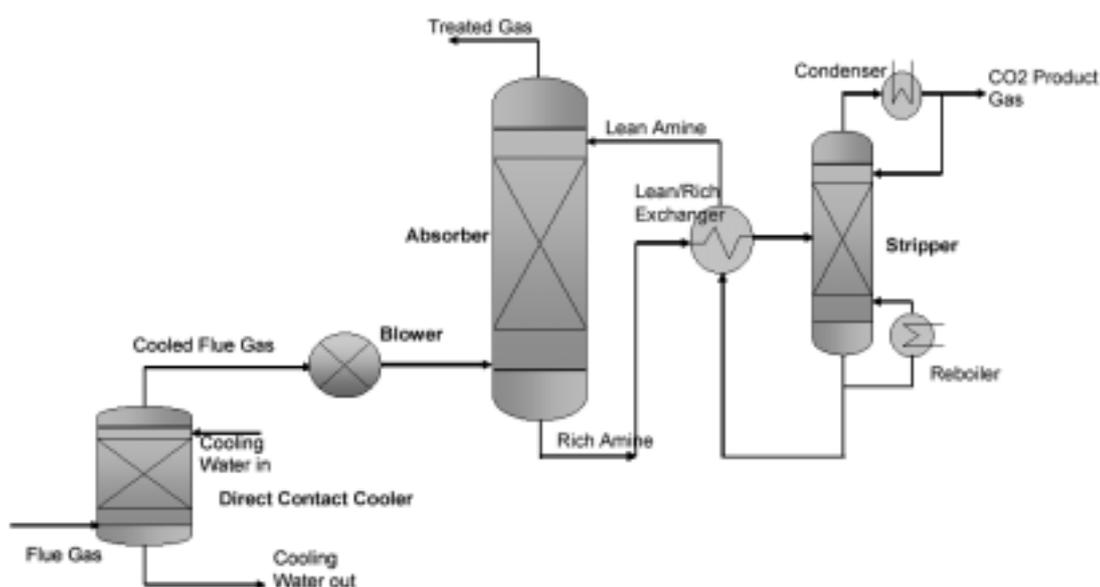
(一)、原油品質趨向重質與高硫，如下圖所示。為了降低購油成本，煉油廠必須具備煉製此類油料的能力。此外，會議中多次提及高酸原油等機會油，雖然多為低硫原油，但其特徵為酸值高，密度大，膠質、瀝青質和金屬(特別是鈣、鎂)含量也較高，且多為中間基或環烷中間基重質原油，屬於難加工的油種，國際原油市場交易價格普遍較低。本公司應探討高酸原油對生產操作及設備腐蝕等方面可能造成的影響，並進而研擬因應對策以降低提煉高酸原油對製程及設備所帶來的衝擊。



(二)、Foster Wheeler 因應船用燃油新規範所研擬的煉製結構改

善方案仍有許多探討空間，例如以何種原油組合作為設計基準、是否有柏油市場及其他重油轉化製程評選等。但他們利用 LP 進行各方案可行性評估，我們可以借鏡。本公司可加強應用在更新煉油廠與石化廠煉製結構、氫氣平衡及規劃國光石化生產流程等。

(三)、隨著汽、柴、燃等成品油的硫含量降低，CO₂排放量也隨之增加，在未來數十年中，化石燃料仍然是世界主要能源基礎下，CO₂的捕獲與封存是國際間認為相當有潛力的溫室氣體減量機制與研究重點。原則上，已商業化技術，包括化學吸收(如下圖以醇胺吸收劑)、薄膜分離等，建議以「技術引進」方式執行。發展中技術則建議以「共同研究」方式，由學界、研究機構與本公司共同合作。



Schematic of CO₂ Capture plant based on amine scrubbing process

(四)、本公司未來應可考慮規劃加氫裂解製程。

(五)、應用 IsoTherming 技術於柴油加氫處理製程雖具優點，但因部分油料循環，會降低煉量。此外，高溫高壓的循環泵浦仍應進一步評估。

(六)、此行除和與會人員討論及吸收相關製程新技術外，並帶回兩研討會之相關資料，其結果值得總公司、煉製事業部及煉製研究所深入研究。

陸、參考文獻

1. Benigni, J., Challenges Facing the Downstream Sector, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
2. Birch, C., More Challenges to Come : Refining in Europe in 2025, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
3. Ratan, S., Risseeuw, I. and Tung, S. S., Perspectives in Refinery Hydrogen, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
4. Thakkar, V., Ackelson, D. B., Wang, L. and Rossi, R. J., Maximize Diesel with the Enhanced Two-Stage UOP Unicracking Technology, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
5. Tyas, A. R., Diesel Hydrotreating and Mild Hydrocracking using Dupont IsoTherming Technology, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
6. Stockle, M. and Knight, T., The Impact of Low Sulfur Bunkers on Refinery Configuration, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
7. McLean, J. B., New Resid FCC Catalyst Technologies Focus

- on European Refiners' Objectives, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
8. Sheehan, B. P. and Zhu, X., 20:20:20 or 30:20:20 Small Numbers—Big Impact, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
 9. Young, D. and Carnell, P. J. H., Mercury Removal from Liquid Hydrocarbons, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
 10. Menon, A., Duss, M. and Bachmann, C., Post Combustion CO₂ Capture—Insight into Critical Process Parameters & the Right Choice of Mass Transfer Technology, ERTC 13th Annual Meeting, Vienna, Austria, Nov. 2008.
 11. 黃志峰、柳萬霞、王厚傳、黃欽銘和李秀霞，二氧化碳捕獲技術未來研發規劃構想，2007年氣化及合成氣應用技術研討會，台北，Dec. 2007.